

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-211412

(43)Date of publication of application : 03.08.1992

(51)Int.Cl. C08F299/02
C08L 33/14
H01B 1/06
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 03-016893

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1991

(72)Inventor : SUGA MASANOBU
KOBAYASHI HIROSHI
KURODA NOBUYUKI
MATSUURA KAZUO

(30)Priority

Priority number : 02 62685

Priority date : 15.03.1990

Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF POLYMER SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an ion-conductive polymer useful for lithium electric battery, plastic electric battery, large-volume condenser, electrochromic display and other wholly solidifying use.

CONSTITUTION: The ion-conductive polymer in present invention is produced by mixing the first liquid obtained by dissolving a radical polymerization initiation accelerator in a polyether-based macromonomer with the second liquid obtained by dissolving a radical polymerization initiator in a both ends-alkyletherified polyether oligomer and/or organic solvent. An alkali metal salt and/or ammonium salt are added to at least either one of both liquids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-211412

(43)公開日 平成4年(1992)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
C 0 8 L 33/14	L H V	7242-4 J		
H 0 1 B 1/06	A	7244-5 G		
H 0 1 M 6/18	E	7308-4 K		
10/40	B	8939-4 K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-16893	(71)出願人	000004444 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(22)出願日	平成3年(1991)1月18日	(72)発明者	須賀 雅信 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平2-62685	(72)発明者	小林 弘 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
(32)優先日	平2(1990)3月15日	(72)発明者	黒田 信行 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 若林 忠
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質の製造方法

(57)【要約】

【目的】 この発明はリチウム電池、プラスチック電池、大容量コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイ、その他の全固体化用などにおいて、有用なイオン伝導性ポリマーを製造することを目的とする。

【構成】 この発明のイオン伝導性ポリマーはポリエーテル系マクロモノマー中にラジカル重合開始加速剤が溶解させられている第一液と両端アルキルエーテル化ポリエーテルオリゴマーおよび／または有機溶媒中にラジカル重合開始剤が溶解させられている第二液が混合されて製造される。両液の少なくとも一方に、アルカリ金属塩および／またはアンモニウム塩が含まれる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、いずれか一液が、アルカリ金属塩および／またはアンモニウム塩を含有している下記のAとBの両液が混合されることを包含することを特*

R¹

|



|

O

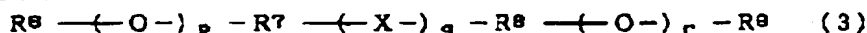
(式中、R¹ は水素、または炭素数 1~5 のアルキル基、R² は炭素数 1~5 のアルキル基であり、n は 2 ≤ n ≤ 30 の整数を示す。)、B液：一般式(2)を以て*

R⁴

|

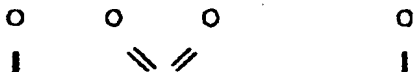


(式中、R³、R⁵ は炭素数 1~5 のアルキル基、R⁴ は水素、または炭素数 1~3 のアルキル基であり、n は 2 ≤ n ≤ 30 の整数を示す。)、および／または一般式★20



(式中、

【化4】



X は -C-、-S-、または -S-

を示し、R⁶ は炭素数 1~6 の炭化水素基、R⁷ および R⁸ は単なる結合または炭素数 1~3 の二価炭化水素基、R⁹ は炭素数 1~6 の炭化水素基またはシアノ基を示し、R⁶ および R⁹ は相互に連結して環を形成してもよく、p、q および r は各々 0 または 1 であって R⁶ がシアノ基である場合を除き、p + q + r > 0 である。)にラジカル重合開始剤が溶解した溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、イオン伝導性ポリマー、即ち、高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 近年、無機固体電解質と比較して、1) 成形性があり、大面積薄膜化が容易であり、2) フレキシビリティがあり、電極との密着性が優れているなどの特長を有する有機高分子固体電解質の開発が進展している。

【0003】 高分子固体電解質としては、M.B.Armandらによってポリエチレンオキッドとアルカリ金属塩の混合物が提案された。("Fast Ion Transport in Solids" Page131, 1979 North Holland Publishing Co. 刊行を参照。)

【0004】 しかし、その固体電解質の製造方法は、固

*徴とする高分子固体電解質の製造方法。A液：一般式(1)を以て表示される化合物にラジカル重合開始加速剤が溶解した溶液
【化1】

※示される化合物

【化2】

★(3)を以て示される化合物

【化3】

体電解質を溶媒中に溶解させた後に成形面の上に流延させ、次いで溶媒が乾燥除去される、所謂、キャスト法により成膜化されるために、その加工操作は複雑であり、得られる膜は、常温において導電率が 10⁻⁶ S/cm 以下であり、電極との密着性も満足すべきものではなく改良が望まれていた。

【0005】 その他のものとして、特開昭 62-48716 の三官能性ポリエチレングリコールとジイソシアネート誘導体との反応により架橋する方法、特開昭 62-285954 のポリエチレングリコールジアクリレートの重合反応によって架橋する方法などが提供されているが、いずれも溶媒が使用されているため、溶媒の乾燥除去の工程が不可欠であり、また、イオン伝導度、電極との密着性その他との均衡上一層の改良が必要とされていた。

【0006】 他方、一般に高分子の固体電解質は常温以下の低温領域において、そのイオン伝導度が顕著に低下するのであり、この点にも強くその改善が要求されていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 これら障害を解消するために、発明者らは研究と実験に注力した結果、溶媒を全然利用することなく、高分子の固体電解質が製造され得ることを見出し、これに加えて、得た高分子固体電解質のイオン伝導度が 0℃において 10⁻⁶ S/cm を超え得ること、更に、これらは電極との密着性が良好であり得ることも見出し得て、幸いにも、この発明を完成することを得た。

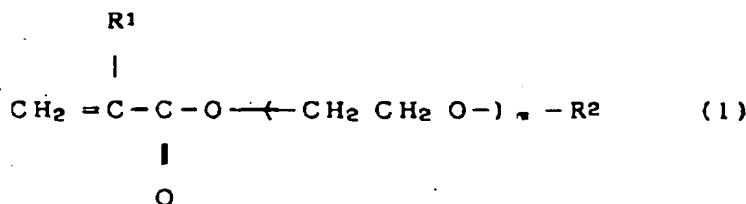
【0008】 この発明はアルカリ金属塩および／またはアンモニウム塩を、少なくともそのいずれかの一液中に

3

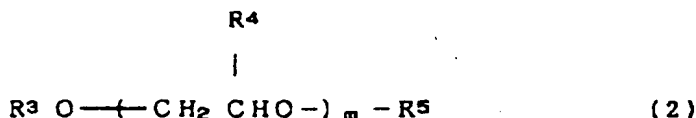
4

含有する下記のA液とB液を混合することを包含する高分子固体電解質の製造方法である。

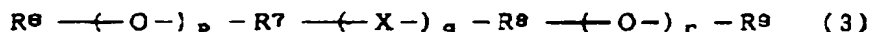
【0009】A液：一般式(1)を以て表示される化合物*



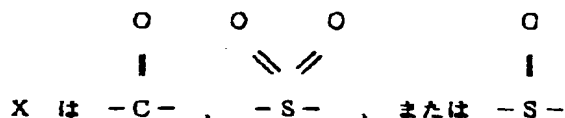
(式中、R¹ は水素、または炭素数 1~5 のアルキル基、R² は炭素数 1~5 のアルキル基であり、n は 2 ≤ n ≤ 30 の整数を示す。)、B液：一般式(2)を以て*



(式中、R³、R⁵ は炭素数 1~5 のアルキル基、R⁴ は水素、または炭素数 1~3 のアルキル基であり、m は 2 ≤ m ≤ 30 の整数を示す) および/または一般式(3)★



【0010】(式中、
【化8】



を示し、R⁶ は炭素数 1~6 の炭化水素基、R⁷ および R⁸ は単なる結合または単炭素 1~3 の二価炭化水素基、R⁹ は炭素数 1~6 の炭化水素基またはシアノ基を示し R⁶ および R⁹ は相互に連結して環を形成してもよく、p、q および r は各々 0 か 1 であって R⁶ がシアノ基の場合を除き、p + q + r > 0 である。) にラジカル重合開始剤が溶解した溶液。

【0011】以下に、この発明について詳細に説明する。

【0012】この発明の製造方法は、アルカリ金属塩およびまたはアンモニウム塩を少なくともいづれかその一液中に含有するAとBの両液、即ち、Aは一般式(1)により表示される化合物にラジカル重合開始剤が溶解した溶液であって、Bは一般式(2)により表示される化合物および/または一般式(3)により表示される化合物にラジカル重合開始剤が溶解した溶液であるが、この両液の混合によって高分子固体電解質が製造される方法である。

【0013】まず、A液について説明する。

【0014】この発明において使用される一般式(1)によって示される化合物は、その構造式から明らかな通り側鎖にオキシエチレンユニットを有するポリエーテル系マクロモノマーであり、常温にあって液相状態を呈しているものである。

*物にラジカル重合開始剤が溶解させられた溶液
【化5】

★を以て示される化合物
【化7】

【0015】式中、R¹ は水素原子、または炭素数 1~5、好ましくは 1~3 のアルキル基であり、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基などであって、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基などである。

【0016】R² は、炭素数 1~5、好ましくは、1~3 のアルキル基であり、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基などであり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基などである。

【0017】また、一般式(1)により表示される化合物中のオキシエチレンユニットの数即ち、n の値は 2 ≤ n ≤ 30、好ましくは、2 ≤ n ≤ 20、更に好ましくは、3 ≤ n ≤ 15 である。

【0018】一般式(1)により表示される化合物としては、具体的に云えば、上記範囲内のオキシエチレンユニット数を有するメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレートなどが例示される。

【0019】この発明において使用されるラジカル重合開始剤は一般式(1)の化合物に可溶性のものであり、後述のラジカル重合開始剤を還元する作用を有するものであれば、特に限定されることなく、各種のアニリン類、アミン類、還元性遷移金属化合物、含イオウ化合物などが例示される。具体的に云えば、例えば、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジブチルアニリンなどのアニリン類、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、1,2-ジアミノエタ

5

ンなどのアミン類、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 FeS 、 FeSO_4 などの Fe (2) 塩、 CoCl_2 、 CoBr_2 、 CoSO_4 、 CoS など Co (2) 塩、 MoCl_5 など Mo (5) 塩、メタンチオール、エタンチオール、ベンゼンチオール、フェニルメタンチオール、1,4-ブタンジチオール、p-メルカプト安息香酸などチオール類、カリウムエタンチオラート、ナトリウムエタンチオラートなどチオール塩類、ジエチルスルフィド、エチルチオベンゼン、1,2-ビス(メチルチオ)エタン、4,4'-チオ二安息香酸、3-(メチルチオ)プロパノール、ビス[(エチルチオ)メチル]スルフィド、チアシクロオクタン、1,2-ジチアン、2,3-ジヒドロ-1,4-ジチアフタレンなどのスルフィド類、または各種の亜硫酸塩、スルフィン酸など例示され、好ましくはアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、 FeSO_4 、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、エタンチオール、*

R¹

|



|

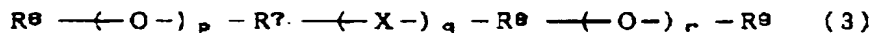
O

(式中、 R^1 、 R^2 は炭素数 1~5、好ましくは、1~3 のアルキル基、または水素原子であり、 R^1 と R^2 は同一であっても異なってもよく、 p は 4~30 好ましくは 5~20 である。) などが好ましく、特に両末端にアクリル基またはメタクリル基を有する化合物などが適当物質として例示される。

【0022】次にB液について説明する。

【0023】この発明方法に使用される一般式(2)により表示される化合物は、その構造式からも明らかな通り、その両末端がアルキルエーテル化されたポリエーテルオリゴマーであり、常温においては液相状態を呈しているものである。

【0024】式中の R^4 は、水素原子または炭素数 1~3 のアルキル基であり、オキシアルキレンユニットとしては、例えば、オキシエチレンユニット、オキシプロピレンユニット、オキシブチレンユニットなどが例示さ※



は常温においては液相状態を呈している、所謂、有機非水溶媒である。式中にて R^6 は炭素数 1~6、好ましくは 1~4 の炭化水素基であって、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基などを挙げることができる。 R^7 と R^8 は単なる結合、または炭素数 1~3 の二価炭化水素基であって、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、フェニレン基などのアリーレン基などを挙げることができる。 R^9 はシアノ基、または炭素数 1~6、好ましくは 1~3 であって、この炭化水素基については R^6 と同様

6

*ベンゼンチオール、ナトリウムエタンチオラート、ジエチルスルフィドなどが例示される。

【0020】A液は、一般式(1)により表示される化合物中に、これらラジカル重合開始加速剤が溶解しているものであって、A液中のラジカル重合開始加速剤の濃度は0.01~10 wt. %の範囲内であり0.05~5 wt. %の範囲内であることが好ましい。

【0021】なお、A液の中に更に両末端にアクリロイル基を有するポリエーテル化合物の添加も好ましく実施され、その添加量としては一般式(1)の化合物100重量部に対して、通常、50重量部以下であって、好ましくは、1~50重量部、更に好ましくは、2~30重量部の範囲内であることが望ましい。また、これらポリエーテル化合物としては、例えば、一般式(4)の化合物【化9】

R²

|

|

O

※れ、また、二種類以上のオキシアルキレンユニットが共存していてもよい。

【0025】これらのオキシアルキレンユニット数、即ち、 n は $2 \leq n \leq 30$ 、好ましくは $2 \leq n \leq 20$ 、更に好ましくは $3 \leq n \leq 15$ である。また、式中の R^3 、 R^5

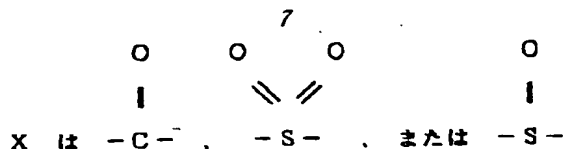
は炭素数 1~5、好ましくは、1~3 のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが例示される。これら化合物として具体的には、ジメトキシポリエチレングリコール、ジエトキシポリエチレングリコール、ジプロポキシポリエチレングリコール、ジメトキシプロピレングリコール、ジエトキシプロピレングリコール、ジメトキシエチレン-プロピレングリコール、ジメトキシエチレン-ブチレングリコールその他が例示される。

【0026】一般式(3)を以て表示される化合物

【化10】

である。また、 R^6 と R^9 は相互に連結し環を形成していてもよく、このときの R^6 と R^9 は上記に例示の炭化水素基に加え、それぞれ二価の炭化水素基の一部を構成するものである。このような二価の炭化水素基としては、炭素数 2~6 のものであり、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基などのアルキレン基を例示できる。 p 、 q および r は各々 0 または 1 であって R^4 がシアノ基である場合を除き、 $p + q + r > 0$ である。また、

【化11】



【0027】を示すものである。一般式(3)により表される化合物としては、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジオキサラン、スルホランなどが例示される。

【0028】この発明において使用される一般式(3)により表される化合物は、その誘電率の値に関係なく使用可能であるが、特に誘電率 30 以上のものが好ましい。

【0029】この発明方法に使用されるラジカル重合開始剤は一般式(2)により示される化合物および/または一般式(3)により示される化合物に可溶性のものであり容易にラジカルを発生するものであるならば、特に限定されないが、有機過酸化物などが好適物質として例示され、有機過酸化物としては、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキシド、ケトンパーオキシドなどであり、具体的に云えば、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、メチルエチルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、パラメタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、プロピオニルパーオキシドなどが例示されるのであって、好ましくは、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、アセチルパーオキシド、メチルエチルパーオキシドなどが例示される。

【0030】B液は、一般式(2)の化合物および/または一般式(3)の化合物の中に、これらのラジカル重合開始剤が溶解しているものであり、B液中のラジカル重合開始剤の濃度は、0.01~10wt. %の範囲内であって、0.05~5 wt. %の範囲内がより好ましい。

【0031】また、一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物を併用する場合の両者の使用比率は、特に限定されないが、通常、一般式(2)の化合物対一般式(3)の化合物の重量比が、99:1~1:99の範囲内の程度、好ましくは90:10~10:90の範囲内であることが望ましい。

【0032】この発明においては、前記のA液中および/またはB液中に、アルカリ金属塩および/またはアンモニウム塩が更に含有させられているものである。アルカリ金属塩およびアンモニウム塩としては一般式(1)化合物、一般式(2)化合物または一般式(3)化合物

に可溶性のものであれば、特に限定されることはなく例えば、アルカリ金属塩としては過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウムなど過塩素酸アルカリ金属塩、テトラフロロ硼酸リチウム、テトラフロロ硼酸ナトリウム、テトラフロロ硼酸カリウムなどテトラフロロ硼酸のアルカリ金属塩、ヘキサフロロ燐酸リチウム、ヘキサフロロ燐酸カリウムなどヘキサフロロ燐酸アルカリ金属塩、トリフロロ酢酸リチウムなどトリフロロ酢酸アルカリ金属塩、トリフロロメタンスルホン酸リチウムなどトリフロロメタンスルホン酸アルカリ金属塩などが例示される。アンモニウム塩としては、過塩素酸テトラ *n*-ブチルアンモニウムなど過塩素酸四級アンモニウム塩、テトラフロロ硼酸テトラ *n*-ブチルアンモニウム、ヘキサフロロ燐酸テトラ *n*-ブチルアンモニウムなどテトラフロロ燐酸またはヘキサフロロ燐酸四級アンモニウム塩、トリフロロメタンスルホン酸テトラ *n*-ブチルアンモニウムなどのトリフロロメタンスルホン酸四級アンモニウム塩などが例示される。

【0033】上記アルカリ金属塩かアンモニウム塩の含有量はA液とB液の総量 100重量部に対して、1~30重量部の範囲内が好ましく、3~20重量部の範囲内が更に好ましい。

【0034】この発明の高分子固体電解質の製造法においては、A液とB液とを混合して、その後に硬化させるものであり、この際に、A液とB液の混合比率はこの発明の目的が損なわれない限りは、特に限定されないが、通常、A液対B液の重量比は1:10~10:1の範囲内であり1:5~5:1の範囲内であることが更に好ましい。A液が過多であれば、生成高分子固体電解質の低温でのイオン伝導度が低下し易く、B液が過多であれば、生成高分子固体電解質のフィルムの強度が劣弱化し易い。A液とB液を混合するときの温度は、通常、0~50℃の範囲内であり、5~40℃の範囲内が好ましい。勿論、これら両液の取扱い操作は、N₂Arなどの不活性ガス雰囲気下で行われることが必要である。この発明の方法においては、A液とB液が単に混合させられると同時に硬化が開始するのであり、他に特別の処置を必要としないが、硬化時温度は、通常、0~50℃、好ましくは5~40℃の範囲内とするのであり、また、硬化時間も各成分の仕込量、温度などの諸条件によって適宜に決定されるのであるが、生産性の観点から、通常、5分間~5時間、好ましくは10分間~3時間の範囲内とすることが望ましい。なお、この発明においてはA液の中にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシドなどの有機非水溶媒が、この発明の目的を損なわない限りにおいて共存させられてもよく、この際の共存量は通常、全体の量の80wt. %以下、好ましくは1~80wt. %、更に好ましくは5~60wt. %の範囲内が好ましい。この発明

の方法によればA液とB液が単に混合されることのみによって低温において混合物は硬化させられ得るのであり、高分子固体電解質の製造の工程として極めて有利である。即ち、従来の溶媒使用のキャスト法においては溶媒の乾燥除去の工程が不可欠であったが、この発明の方法においては除去すべき溶媒が実質的にないのであって、溶媒駆出工程は当然不要であり更に所望に応じて、電極上に直接に成膜させられ得るのであり、電極との密着性も良好となる。この発明の高分子固体電解質を製造するに当っては、電池用セパレーターに汎用されている多孔性ポリプロピレン、ポリプロピレン製不織布など多孔性合成樹脂フィルムとの共存下にA液およびB液を混合することも好適に実施される。

【0035】

【実施例】以下に、この発明を実施例によって具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】実施例1

【0037】メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業製 M90G）〔オキシエチレンユニット数 9〕10.0gに、N,N-ジメチルアニリン 0.1gを加え、これをA液とした。ポリエチレングリコールジメチルエーテル（ライオン製ユーノックス DM 200）〔オキシエチレンユニット数約 4〕10.0gに、過塩素酸リチウム 0.83gを加えて、更にベンゾイルパーオキシド 0.06gを加えて、これをB液とした。これらA、B二液を25℃の室温下に1:1の重量比を以て混合して直ちに、室温下に、ポリプロピレン板面上にキャストした。

15分間後にブリードがないゲル状の膜が得られた。交流インピーダンス法により、この膜のイオン伝導度を測定した。3.0℃において、測定値は 2.3×10^{-5} S/cmであった。

【0038】実施例2

【0039】実施例1同様のメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート 10.0gにトリエチルアミン 0.1gを加えて、これをA液とした。実施例1同様のポリエチレングリコールジメチルエーテル 5.0gとプロピレンカーボネート 5.0gを混合したものに過塩素酸リチウム 0.83gを加え、更にクメンハイドロパーオキシド 0.06gを加えて、これをB液とした。これらの二液を室温下に1:1の重量比を以て混合して直ちに、室温下にポリプロピレン板面上にキャストし、60分間後にゲル状の膜が得られた。そのイオン伝導度を実施例1と同様方法により測定したところ、0℃において 5.1×10^{-5} S/cmであった。

【0040】実施例3

【0041】実施例1同様のメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート 5.0gとメトキシポリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業製 9G）〔オキシエチレンユニット数 9〕を混合したものに、

エタンチオール 0.1gを加え、これをA液とした。実施例1と同様のポリエチレングリコールジメチルエーテル 10.0gに、過塩素酸リチウム 0.83gを加え、更にベンゾイルパーオキシド 0.06gを加えて、これをB液とした。これらの二液を1:1の重量比を以て混合して直ちにポリプロピレン板面上にキャストした。30分間後に、実施例1のものよりも更に強靱な膜が得られた。この膜のイオン伝導度を実施例1と同様方法により測定したところ、0℃において 1.0×10^{-5} S/cmであった。

10 【0042】比較例

【0043】実施例1同様のメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート 10.0gと実施例1同様のポリエチレングリコールジメチルエーテル 10gを混合したものに過塩素酸リチウム 0.83gを溶解させて、更に過酸化ベンゾイル 0.06gを加えた。この液をポリプロピレン板の面上にキャストしたが、常温においては成膜不能であった。

【0044】実施例4

【0045】実施例2において得られたA液とB液を重量比1:1を以て混合した後、室温下に厚さ 50ミクロンのポリプロピレン製不織布中へ含浸させた。十分に含浸させた後、不織布の表面上の残留液を拭き取った後、45分間、放置した。その後、得られた膜状物のイオン伝導度を実施例1と同様の方法により測定したところ、0℃において 3.2×10^{-5} S/cmであった。

【0046】実施例5

【0047】メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業製 M90G）〔オキシエチレンユニット数 9〕10gにN,N-ジメチルアニリン 0.1gを加えこれをA液とした。プロピレンカーボネート10.0gに、過塩素酸リチウム 0.85gを加え、更にベンゾイルパーオキシド0.07gを加えて、これをB液とした。このA、B両液を25℃の室温下に1:1の重量比を以て混合して、直ちに室温下にポリプロピレン板の面上にキャストした。15分間後、ブリードがないゲル状の膜が得られた。交流インピーダンス法によってイオン伝導度を測定したところ、0℃において 4×10^{-4} S/cmであった。

【0048】実施例6

【0049】メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業製 M90G）〔オキシエチレンユニット数 9〕10.0gに、N,N-ジメチルアニリン 0.1gを加えて、これをA液とした。スルホラン10.0gに過塩素酸リチウム0.75gを加え更にベンゾイルパーオキシド0.06gを加え、これをB液とした。このA、B両液を25℃の室温下に1:1の重量比を以て混合して、直ちに室温下にポリプロピレン板面上にキャストした。15分間後、ブリードがないゲル状膜が得られた。交流インピーダンス法によって、そのイオン伝導度を測定したところ、0℃にて 7.8×10^{-5} S/cmであった。

【0050】実施例7

【0051】メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業製 M90G）[オキシエチレンユニット数 9] 10.0g に、N,N-ジメチルアニリン 0.1g を加えて、これをA液とした。プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの重量比4:1の混合物10.0g に過塩素酸リチウム0.77g を加え、更にベンゾイルパーオキシド0.05g を加え、これをB液とした。このA、B両液を 25℃の室温下に1:1の重量比を以て混合して、直ちに室温下にポリプロピレン板の面上にキャストした。15分間後、ブリードがないゲル状膜が得られた。交流インピーダンス法により、イオン伝導度を測定

したところ、0℃にて 7×10^{-4} S/cm であった。

【0052】

【発明の効果】この発明による高分子固体電解質の製造方法は、常温において二液を混合するのみでよいのであるため製造工程として極めて有利であり、また、得られる高分子固体電解質は、そのイオン伝導度が0℃において 10^{-6} S/cm 以上と高く、電極との密着性が良好であることにより、リチウム電池、プラスチック電池、大容量のコンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイなどの全固体化用などの目的の固体イオニクス素子として広範な用途への応用が可能な製品である。

フロントページの続き

(72)発明者 松浦 一雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内